Beiträge zur Kenntniss der Entstehung von Halogensubstitutionsproducten der Methanreihe

mit specieller Berücksichtigung

des Jodoforms und Bromoforms.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

der hohen philosophischen Facultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Fritz Günther

aus Wülmersen.

Halle,

Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Prof. Dr. A. Hilger ausgeführt.

Die Entdeckung der wichtigsten Anaesthetica gehört bereits der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts an, wenn auch die practische Einführung in die Medicin, die eine so grossartige Ausdehnung gewonnen hat, einer bedeutend späteren Periode angehört. Im Jahre 1822 gelang es Sérullas, das Jodoform darzustellen, während 1831 gleichzeitig Liebig und Soubeiran die Entdecker des Chloroforms wurden und im darauffolgenden Jahre, wohl als eine Folge der analogen Gewinnung des Chloroforms aus Chloral durch Liebig, Loewig aus Bromal das Bromoform erhielt. Die richtige chemische Zusammensetzung derselben wurde erst 1834 von Dumas festgestellt mit Hülfe der von ihm entdeckten Methode der Dampfdichtebestimmung. Seitdem diese Thatsachen feststehen, hat die Herstellung von Chloroform und Jodoform eine gewaltige Ausdehnung genommen, es ist ein vollständiger Industriezweig entstanden, der sich mit der Herstellung derselben befasst. Obwohl also die Praxis mit diesen Körpern im ausgedehntesten Maasse sich beschäftigt, ist die Theorie sich immer noch nicht vollkommen klar über die Umsetzungen, unter denen die Bildung derselben von Statten geht. Namentlich ist es das Jodoform, dessen Entstehung aus Aethylalkohol bei Einwirkung von freiem Jod neben einem Alkali man mit den theoretischen Annahmen über die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Alkohol nicht zu vereinbaren wusste. Die verschiedenen Ansichten über die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Aethylalkohol finden in folgenden Formeln der betreffenden Autoren ihren Ausdruck.

1) Theorie von Goldberg:

$$4\,C^2H^5OH + 16\,CaOCl^2 = 13\,CaCl^2 + 3\,(H\,.\,COO)\,2\,Ca + 8\,H^2O + 2\,CHCl^3.$$

2) Theorie von Watts:

$$2\,C^2H^6O + 3\,Ca(ClO)^2 = 2\,CHCl^3 + 2\,CaCO^3 + Ca(OH)^2 + 2\,H^2O.$$

3) Theorie von Würz:

$$C^2H^6O + O = CH^4 + HCOOH$$
$$HCOOH + 2\,Cl = 2\,HCl + CO^2.$$

CH^4 soll direct substituirt werden.

4) Theorie von Schmidt:

a. $4\,C^2H^5OH + 2\,Ca(OCl)^2 = 4\,C^2H^4O + 2\,CaCl^2 + 4\,H^2O.$

b. $4\,C^2H^4O + 6\,Ca(ClO)^2 = 4\,C^2HCl^3O + 6\,Ca(OH)^2.$

c. $4\,C^2HCl^3O + 2\,Ca(OH)^2 = 4\,CHCl^3 + 2\,Ca(H.COO)^2.$

Auch über die Bildung des Jodoforms stehen sich zwei Ansichten gegenüber, so schreibt Lieben in den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie etc. vom Jahre 1870 Seite 432, nachdem er eine Anzahl von Körpern aufgestellt hat, die unter den Bedingungen, unter denen Aethylalkohol Jodoform liefert, kein Jodoform liefern, und nach Aufzählung einiger Verbindungen, die unter diesen Umständen Jodoform liefern, wörtlich folgendermaassen:

„Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich zunächst, dass im Allgemeinen nur solche Körper, die Methyl enthalten, Jodoform zu bilden im Stande sind. Den Vorgang kann man sich in der Art erklären, dass man annimmt, der H des KHO trete mit dem CH^3 zusammen zu CH^4, das dann durch das Jod in CHJ^3 umgewandelt werde. Die Reaction wird im Allgemeinen eintreten, wenn X, falls es nicht selbst diese Eigenschaft besitzt, sich leicht in ein X^1 verwandelt, welches mit KO eine stabile Verbindung bildet. Man wird also beispielsweise bei allen den Körpern, die die Gruppe $CH^3CO.C....$ oder die leicht zu ersterer oxydirbare Gruppe $CH^3.CH.OHC....$ enthalten, das Eintreten der Reaction a priori mit ziemlicher Sicherheit erwarten dürfen, während es bei Verbindungen der Gruppe $CH^3.CH^2.C$ zweifelhaft ist.“

Hierzu sagt in einer Randbemerkung W. Dittmar: „Warum nicht die Jodoformbildung als eine Function der Jodsäure auffassen, d. h. annehmen, dass diese CH^3X zu CH^3X zu CH und X^1 oxydirt und dass dann CH sich mit dem aus 1) resultirenden Jod vereinige zu CHJ^3?

Alle diese verschiedenen Ansichten über die Bildung unserer Anaesthetica sind mehr oder weniger Hypothesen, für die bisher durch experimentelle Versuche der Beweis nicht sicher gebracht wurde. In dieser Richtung klärend zu wirken, unternahm ich auf

Veranlassung von Prof. Dr. Hilger eine grössere Versuchsreihe, welche dazu bestimmt war, festzustellen, in welcher Weise die Bildung der Anaesthetica speciell Jodoform und Bromoform zu denken ist.

Bromoform.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass man nach den meisten in unseren Lehrbüchern angegebenen Vorschriften zur Gewinnung von Bromoform kein Bromoform oder nur geringe Mengen desselben erhält. Da diese Thatsachen und die Bedingungen, unter welchen man zum Bromoform gelangt, unter Umständen auch ein Streiflicht auf die Bildung der beiden anderen analogen Methanderivate werfen konnte, so wurde zunächst in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt. Die verschiedenen zur Darstellung des Bromoforms angegebenen Methoden sind folgende: Man sättigt Kalkmilch mit Brom, setzt Alkohol hinzu und destillirt nach vierundzwanzigstündigem Stehen. Das übergehende Oel wird zuerst mit Wasser, dann mit Schwefelsäure geschüttelt, rectificirt und mit Calciumchlorid entwässert.

Nach einer anderen Methode wird zu einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in Methylalkohol so lange Brom unter starker Abkühlung zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit zu färben beginnt. Die abgeschiedene schwere Oelschicht wird dann nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Calciumchlorid rectificirt.

In eine möglichst abgekühlte Lösung von 1 Theil Aetzkali oder Aetznatron in 1 Theil Methylalkohol trage man allmählich so viel Brom ein, dass die Flüssigkeit anfängt, sich bleibend gelb zu färben. Hierauf werde das ausgeschiedene Bromoform durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) entsäuert, mittelst geschmolzenen Calciumchlorids entwässert und schliesslich in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Bromoform entsteht ferner bei Einwirkung von Brom auf Aetzkali in Aethylalkohol, beim Erhitzen von CBr^4 mit alkoholischem Ammoniak oder mit Aethylalkohol allein auf 100° R. und beim Erhitzen von Proteïnstoffen mit Brom und Wasser, endlich als Nebenproduct bei Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Aethylalkohol.

Bromoform entsteht ähnlich dem Chloroform, namentlich bei Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol.

Bromoform, bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch bei Einwirkung von Brom auf Methylbromid) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze bildet sich unter Erwärmen und Entwicklung von Kohlensäure ebenfalls Bromoform.[1] Man setzt zu der concentrirten Lösung des Salzes so lange Brom, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Dann nimmt man mit Aetzkali vorsichtig das Brom fort, es schlägt sich dann eine ölartige Flüssigkeit nieder, die eine Mischung von drei Substanzen ist, von denen das Bromoform die flüchtigste ist. Bromoform bildet sich vielfach bei Processen, wo seine Entstehung nicht immer auf einfache Weise zu erklären ist.[2]

Entgegen den Vorschriften zur Darstellung von Bromoform aus Methylalkohol kann ich nun constatiren, dass ebensowenig wie chemisch reiner, aus dem Methylester der Oxalsäure dargestellter Methylalkohol im Stande ist, Chloroform oder Jodoform zu liefern, es ebensowenig gelingt, Bromoform aus demselbeu zu gewinnen. Wo es nach früheren Angaben gelungen ist, diesen Körper aus Methylalkohol darzustellen, ist dies wohl ebenso wie bei Chloroform und Jodoform auf eine Verunreinigung des Methylalkohols zurückzuführen.

Namentlich hat es nicht gelingen wollen, aus Methylalkohol Bromoform zu erhalten, wenn man Aetzkali in demselben Gewichte Methylalkohol löst und unter guter Abkühlung nach und nach so viel Brom einträgt, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Es soll sich hierbei das Bromoform als eine ölige Schicht abscheiden, obgleich es doch in dem Alkohol löslich ist.

Es bildet sich unter diesen Bedingungen jedoch kein Bromoform, selbst nicht für den Fall, dass man den Methylalkohol durch Aethylalkohol ersetzt. Wenn überhaupt unter diesen Bedingungen Bromoform erhalten wurde, so kann dies wohl nur mit einem ganz verdünnten, Aceton enthaltenden Methylalkohol der Fall gewesen sein, in dem allerdings eine Abscheidung des Bromoforms denkbar ist. Concentrirte alkoholische Kalilauge wirkt engerisch zersetzend auf Bromoform ein, zumal hier trotz der guten Abkühlung höhere Tem-

---

1) Cahaurs Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1847/48, 501.
2) Hermann, Jahresber. d. Chem. 1855, 600.

peraturen in dem Gemische nicht zu vermeiden sind. Weingeistige Kalilauge zersetzt das Bromoform unter stürmischer Entwicklung von CO und C^2H^4, wobei das Aethylen von einem secundären Zersetzungsprocess des Alkohols herrührt.[1]

Um zu untersuchen, wie sich ein stark verdünnter Methylalkohol gegenüber Alkali und Brom verhalte, mischte ich ein Theil Methylalkohol mit zehn Theilen einer zwanzigprocentigen Sodalösung und versetzte die erwärmte in einem, an einem Liebig'schen Kühler angelegten Kolben befindliche Mischung mit Brom, das ich durch ein durch den Stopfen eingeführtes Trichterrohr in kleinen Portionen zugab. Die Alkalescenz der Flüssigkeit wurde stets gewahrt, hierauf wurde destillirt. Es ging kein Bromoform über. Das Destillat bestand aus unveränderten Methylalkohol und einem angenehm riechenden, an Ameisensäuremethylester erinnernden Product. Der Rückstand im Kolben wurde nun im Wasserbade eingedampft und einige Zeit auf 150° erhitzt, dann mit absolutem Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde wieder verdampft, der Rückstand auf 150° erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Die saure Lösung wurde mit Silbernitrat ausgefällt, filtrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Ammoniak erwärmt. Es trat sofort Reduction des Silbers ein, es war also Ameisensäure gebildet.

Wurde Aethylalkohol denselben Bedingungen ausgesetzt, wie im vorhergehenden Versuch der Methylalkohol, so bildete sich ebenfalls kein Bromoform, es ging Essigsäureäthylester bei der Destillation über, während im Rückstand der im Kolben befindlichen Flüssigkeit sich essigsaures Natron vorfand. Es wirkt also freies Brom neben unterbromiger Säure zu heftig oxydirend, der Alkohol wird sofort in die entsprechende Fettsäure verwandelt, die sich in statu nascendi mit noch unverändertem Alkohol zum entsprechenden Ester vereinigt. Ein grosser Theil dieses Esters wird im Laufe des Processes durch das Alkali wieder verseift.

Verfährt man jedoch analog der Darstellung des Chloroforms aus Aethylalkohol und Chlorkalk, indem man mit Brom und Kalkmilch einen Bleichkalk darstellt und diesen mit Aethylalkohol erwärmt, dann destillirt, so geht Bromoform über.

Als bestes Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Bromoforms kann ich auf Grund eingehender Versuche, die ich in dieser Rich-

1) Hermann, Annal. Chem. 95. 216.

tung anstellte, Aceton empfehlen; und zwar erhielt ich die reichste Ausbeute unter folgenden Bedingungen:

Eine beliebige Quantität Aceton wird mit dem zehnfachen Gewicht einer zwanzigprocentigen Sodalösung gemischt und in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben nach und nach mit möglichst kleinen Portionen Brom versetzt, das durch ein durch den Stopfen eingeführtes Trichterrohr zugegeben wird. Die Bromzusätze werden solange fortgesetzt, als noch Trübung durch gebildetes Bromoform erfolgt. Sollte die Sodalösung durch zu starke Bromzusätze übersättigt worden sein, so wird ein erneuter Zusatz von Sodalösung gemacht. Während des ganzen Processes wird das Gemisch durch ein unter dem Kolben stehendes Wasserbad constant auf etwa 50 ° C. erhalten. Der Prozess verläuft auf diese Weise sehr glatt und liefert die der Theorie entsprechende Ausbeute. Aus 1,9 g Aceton wurden nach dieser Methode 6,7 g Bromoform, also 81 % der theoretischen Ausbeute, erhalten.

Der Process ist innerhalb eines Tages vollendet.

Bei Anwendung von Aetzalkalien statt des kohlensauren Alkalis verläuft der Process rascher, es geht jedoch durch die zersetzende Wirkung des Aetzalkalis eine beträchtliche Menge Bromoform verloren. Bei Anwendung von Aetzkali wurde nur 62,5 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Da auch das rohe Aceton, das zwischen 56 — 58 ° siedet, eine gute Ausbeute liefert, so würde es sich empfehlen, die Gewinnung des Bromoforms aus Aceton vorzunehmen.

Dass citronensaure, äpfelsaure Salze und Proteïnstoffe im Stande sind, nach einer Behandlung mit überschüssigem Brom auf Zusatz eines Alkalis Bromoform zu bilden, darf wohl weiter nicht Wunder nehmen. Alle diese Substanzen werden durch eine kräftige Oxydation in Essigsäure resp. Malonsäure übergeführt; Proteïnstoffe liefern sogar ausser Essigsäure neben anderen Säuren und Aldehyden Acetaldehyd. Es ist daher wohl der Ausspruch berechtigt, dass alle organischen Stoffe, die einem Oxydationsprocess unterworfen, Essigsäure oder Malonsäure bilden, bei Behandlung mit einem so energischen Oxydationsmittel wie Brom, im Stande sind, Tribromessigsäure und mithin Bromoform zu liefern. Malonsäure liefert bekanntlich bei Behandlnng mit Brom unter Abspaltung einer Carboxylgruppe Essigsäure, die sofort zu Tribromessigsäure substituirt wird.

Auf ähnliche Oxydationsprocesse wird jedenfalls auch das Auftreten des Bromoforms in dem aus den Mutterlaugen der Schönebecker Salzsoole dargestellten rohen Brom zurückzuführen sein.

Acetaldehyd liefert mit Brom bei Gegenwart eines Alkalis kein Bromoform, es wird durch die stark oxydirende Wirkung des Broms neben unterbromiger Säure der Aldehyd sofort zu Essigsäure oxydirt.

Verdünnt man reinen Acetaldehyd mit drei Theilen Wasser und behandelt diesen verdünnten Aldehyd mit Brom in einer Kältemischung, später im Dampfbade, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, so wird der Aldehyd vollständig in Bromal übergeführt. Es verhält sich also in dieser Beziehung das Brom dem Aldehyd gegenüber ebenso wie das Chlor.

Reinem, wasserfreiem, bei 21 ° rectificirten Acetaldehyd gegenüber verhält sich dagegen das Brom wesentlich anders, wie bereits A. Pinner nachwies, der als Endproduct der Einwirkung Bromal erhielt, während Chlor unter diesen Bedingungen Acetylchlorid und Crotonchloral, das heisst Butylchloral liefert.[1]

Da über die Einwirkung des Broms auf wasserfreien Adelhyd nur einige wenige Notizen vorliegen, die als Endproducte der Einwirkung Dibromaldehyd und Tribromaldehyd bezeichnen, so unternahm ich in dieser Richtung einige Versuche, um mir über die Wirkung des Broms Klarheit zu verschaffen. Ich behandelte in einem Kolben befindlichen, wasserfreien, frisch bei 21 ° rectificirten Adelhyd am Rückflusskühler mit Brom, das aus einem durch den Stopfen eingeführten Scheidetrichter in kleinen Portionen zugeführt wurde. Der Kolben war mit guter Eiskühlung umgeben. Zu Anfang verläuft die Reaction sehr stürmisch, es beginnt jedoch bald sich in öligen, schweren Tropfen eine am Licht gelb bis braun werdende Flüssigkeit abzuscheiden. Unterbricht man jetzt die Operation, giesst den Inhalt des Kolbens in eine Sodalösung, lässt einige Zeit unter zeitweiligem Umrühren stehen, wäscht dann einige Male aus, so bleibt auf dem Boden des Flüssigkeitsgemisches eine schwere, ölige, äusserst stechend riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit von bräunlicher Farbe, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, zurück. Diese Flüssigkeit wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Quecksilber geschüttelt, um etwa vorhandenes freies Brom, das von der Sodalösung nicht

1) Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 1870, 607.

aufgenommen wurde, vollständig zu entfernen, sodann im Vacuum der Aether vollständig entfernt, indem die ätherische Lösung zwei Tage lang im Vacuum auf 30—40° erhalten wurde. Es hinterblieb auf diese Weise eine allmälich am Lichte braun gewordene schwere Flüssigkeit von den bereits oben beschriebenen Eigenschaften, die sich bei gewöhnlichem Luftdruck bei 90° vollständig zersetzte, also nicht unzersetzt destillirbar war. Nach mehreren damit ausgeführten Elementaranalysen und sowohl titrimetrisch als gewichtsanalytisch ausgeführten Brombestimmungen des durch Glühen mit Calciumoxyd erhaltenen Productes kam dem Körper die Formel $C^4H^7BrO^2$ zu. Leider konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit des Körpers keine Dampfdichtebestimmung mit demselben vorgenommen werden, so dass die Molekularformel nicht endgültig festgestellt werden konnte.

Gefunden wurde als Mittel von je 3 Bestimmungen:

	Berechnet für $C^4H^7BrO^2$:
C = 28,52 %	C = 28,74 %
H = 4,65 %	H = 4,19 %
Br = 47,47 %	Br = 47,90 %
O = 19,36 %	O = 19,17 %

Dieser oben geschilderte Versuch wurde wiederholt und lieferte stets denselben Körper. Es entsteht also bei Einwirkung von Brom auf wasserfreien Aldehyd zunächst ein Product von der empirischen Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ oder einem Multiplum dieser Formel, da die Molekularformel nicht festzustellen war. Nach dieser empirischen Formel sind nun drei Isomere möglich, es sind dies: Monobrombuttersäure, deren Bildung aus Crotonaldehyd möglich ist, Monobromoxybutylaldehyd, ein substituirtes Aldol, dessen Bildung aus wasserfreiem Aldehyd bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure erfolgt, und drittens eine Condensation von Monobromaldehyd mit einem zweiten Molekül Acetaldehyd.

Der Körper von der Formel $C^4H^7BrO^2$ verhielt sich neutral, es gab mit Basen keine Salze, konnte also keine substituirte Buttersäure sein. Bei der Oxydation mit der schwachen Chromsäuremischung, die zur Darstellung von Acetaldehyd verwandt wird, erhielt ich im Destillat Essigsäure. Ich behandelte den Körper mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit in der Wärme, um einestheils das Brom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, anderntheils den Aldehyd in die entsprechende Säure überzuführen. Hierauf säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmte das Filtrat mit überschüssiger Jod-

wasserstoffsäure einen Tag lang, um die Hydroxyl-Gruppen durch H zu ersetzen. Alsdann wurde der dritte Theil der Flüssigkeit abdestillirt, mit kohlensaurem Natron übersättigt und im Dampfbade eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit reinem Alkohol gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es trat jedoch kein Geruch nach Ananasäther auf, der hätte auftreten müssen, wenn das vorliegende Product ein substituirter β-Oxybutylaldehyd gewesen wäre.

Mit salpetersaurem Silber, ebenso mit fuchsinschwefliger Säure lieferte dieser Körper von der Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ die Aldehydreaction, gab jedoch weder mit Ammoniak in ätherischer, wasserfreier Lösung, noch mit saurem schwefligsaurem Kali eine krystallinische Doppelverbindung.

Brom wurde von diesem Körper noch reichlich aufgenommen, namentlich beim Erwärmen. Bei Einführung von 10 Mol. Brom entstand ein im Geruch an Bromalhydrat erinnerndes Product, das nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron oder Aetzkali mit gespannten Wasserdämpfen im Destillat eine schwere ölige Flüssigkeit abschied, die etwa ein Drittel des Volums des ursprünglichen Productes ausmachte. Diese Flüssigkeit hatte einen süssen chloroformähnlichen Geruch, ein specifisches Gewicht von 2,86 und einen Bromgehalt von 94,65 %, war also reines Bromoform; ein grosser Theil des ursprünglichen Körpers war also in Bromal übergeführt worden, während die Bildung des Hydrates des Bromals zugleich darauf schliessen liess, dass durch die wasserentziehende Eigenschaft der durch die Substitution sich bildenden Bromwasserstoffsäure ein anderer Theil unter Austritt von Wasser Condensationen erleidet. Es blieb in der That in dem Kolben nach Vollendung der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen ein harzähnliches Product zurück, das zum Theil in der alkalischen Flüssigkeit sich mit röthlicher Farbe gelöst hatte. Aus dieser Lösung wurde es durch Säuren als flockiger Niederschlag gefällt. Dieses Harz hatte in compacten Massen einen muscheligen Bruch und verbreitete beim Verkohlen auf Platinblech einen terpentinähnlichen, entschieden an Colophoniumharz erinnernden Geruch. Es schied sich hierbei reichlich Kohle ab. Wurde es mit concentrirter Salpetersäure, die mit etwas rauchender Salpetersäure vermengt war, eingedampft, so entstand ein gelbes Reactionsproduct, das mit Cyankali die charakteristische granatrothe Färbung der Isopurpursäure zeigte.

Mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen, lieferte dieser harzähnliche Körper eine Schmelze, die nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung gab.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstand sehr reichliche Gasentwicklung, während zugleich eine geringe Menge eines höher siedenden, flüssigen Productes gebildet wurde. Leider war die Quantität dieser letzteren Flüssigkeit zu gering, um genauere Versuche damit vorzunehmen. Das beim Erhitzen mit Zinkstaub entweichende Gas war jedenfalls ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Methanreihe, er wurde weder von ammoniakalischer Silberchloridlösung, noch von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, war brennbar ohne zu leuchten.

Es liegt nach obigen Reactionen die Vermuthung nahe, dass sich hier neben anderen Condensationsproducten ein echtes Harz gebildet hatte, wie ja auch bereits früher die Zugehörigkeit des durch Einwirkung von Aetzalkalien auf Acetaldehyd entstehenden sogenannten Aldehydharzes zu den echten Terpenharzen erkannt wurde. Beim Schmelzen von Aldehydharz mit KOH. entsteht: α-Oxyisophtalsäure, m-Homosalicylsäure, m-Xylenol, beim Glühen mit Zinkstaub Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol und Methylnaphtalin. m-Homosalicylsäure giebt mit Eisenchlorid eine violette, m-Xylenol eine blaue Reaction. Betrachtet man nun die Reactionen und Umsetzungen, die der Körper von der Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ liefert, so bleibt nur noch die eine Möglichkeit, dass derselbe eine Polymerisation eines Moleküles Monobromaldehyd mit einem Molekül intactem Aldehyd ist, oder ein Vielfaches dieser Verbindung, da die Molekularformel nicht feststeht. Da sich jedoch diese Aldehydpolymerisation durch das Eintreten der Aldehydreaction mit salpetersaurem Silber und fuchsinschwefliger Säure einerseits an den gewöhnlichen Acetaldehyd, andererseits durch das Fehlen der Doppelsalze mit Ammoniak und saurem schwefligsaurem Kali an Para- und Metaldehyd anlehnt, so ist wohl die Annahme berechtigt, dass hier eine Polymerisation zweier Moleküle Aldehyd vorliegt. Es würde dieser Aldehyd etwa der Condensation der beiden Essigsäuremoleküle in den sauren essigsauren Salzen entsprechen dürfen, deren Monoacitität ja durch das alleinige Existiren neutraler Ester dargethan ist.

An dieser Stelle möchte ich auf eine Eigenthümlichkeit des Bromoforms aufmerksam machen, die auch den Substitutionsproducten der Aethanreihe eigen zu sein scheint. Es ist dies die Eigenschaft,

bei Gegenwart von Wasser mit bedeutend herabgedrückter Siedetemperatur zu sieden. So beginnt Bromoform unter Wasser bereits bei 60° zu sieden, bevor sich also Wasserdämpfe bilden. Es geht zuerst fast reines Bromoform über. Aehnlich verhält sich Aethylenbromid, das in Berührung mit Wasser bei 90° übergeht, so dass zuerst reines Aethylenbromid übergeht, bevor noch das Wasser zum Sieden gelangt. Mit Alkoholdämpfen geht Aethylenbromid bei 77,5° über und zwar auch hier zuerst fast reines Aethylenbromid. Am leichtesten gelingt es mit verdünntem Alkohol, so dass ich diese Eigenthümlichkeit als Modus der Wiedergewinnung des Aethylenbromids aus meinen Rückständen benutzte. Mit Essigsäureäthylester geht es nicht über. Das angewandte Aethylenbromid war chemisch rein, ich hatte es aus C^2H^4 und Brom dargestellt und mich durch Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen von seiner Reinheit überzeugt.

Es ist in dieser Eigenschaft des Aethylenbromids vielleicht der Grund zu suchen, dass bei den synthetischen Darstellungen des Aethylenglycols am Rückflusskühler so ausserordentlich ungünstige Resultate erzielt werden.

Jodoform.

Es blieb nun noch der zweite Theil meiner Aufgabe: Untersuchungen anzustellen, in welcher Weise die Entstehung der Anaesthetica aus Aethylalkohol zu denken ist. Es hatte sich bei der Beobachtung, dass verdünnter Acetaldehyd von Chlor glatt in Chloral und, wie ich nachzuweisen Gelegenheit hatte, von Brom glatt in Bromal übergeführt wird, die Vermuthung aufgedrängt, dass die Bildung der drei Trihalogenmethane auf einer Aldehydbildung beruhe, und dass trotz der scheinbaren Verschiedenheit der Gewinnungsmethoden doch eine Analogie bestehe. Bestärkt hatte mich in dieser Ansicht die Beobachtung, dass bei Darstellung von Bromoform aus Aethylalkohol und Brombleichkalk nach Abdestilliren des Bromoforms der ätherische Auszug des Kolbeninhaltes beim Verdampfen einen stechend riechenden Rückstand, eine Flüssigkeit hinterliess, die mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydreaction lieferte. Entgegen stand dieser Ansicht jedoch, dass das eine Glied in dieser Kette, das dem Chloral und Bromal entsprechende Jodal, dessen Bildung dann unbedingt als Uebergangsproduct angenommen werden musste, bisher noch nicht erhalten worden war. Andererseits stand dieser Theorie entgegen, dass nach früheren Untersuchungen der Acetaldehyd nicht im Stande

sei, nur annähernd die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern. Dass derselbe Jodoform, und zwar in der Kälte, zu liefern im Stande sei, das wurde ja nicht bestritten und war bereits von Lieben[1] nachgewiesen worden. Auf der Ansicht, dass Jodoform nicht die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern im Stande sei, ist sogar eine Methode des quantitativen Nachweises des Acetons im Methylalkohol gegründet, da 0,1 g Acetaldehyd nur 0,028 g Jodoform gebe. Krämer, Berl. Ber. **13.** 1009, der diese Methode veröffentlichte, verfuhr auf die Weise, dass er 10 ccm Doppelnormalnatronlösung mit 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols schüttelte und 5 ccm Doppelnormaljodlösung unter erneutem Schütteln zusetzt. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Jodoform wurde mit alkoholfreiem Aether aufgenommen, 5 ccm des Aethers verdunstet und aus dem Rückstand, der Jodoform ist, das Aceton berechnet.

Jedenfalls wurden diese Versuche bei Aldehyd zu früh unterbrochen, denn mischt man Acetaldehyd mit zwanzigprocentiger Sodalösung und trägt in das in einer Kältemischung stehende Gemisch in kleinen Portionen Jod ein, so ist die Ausbeute an Jodoform doch eine ganz andere, die der Theorie doch etwas mehr entspricht. Ich erhielt auf diese Weise aus 1,35 g Acetaldehyd 3,5 g Jodoform, also 29 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Bei einem zweiten, in derselben Weise ausgeführten Versuch, der vor seiner Vollendung unterbrochen wurde, erhielt ich aus 2,89 g Acetaldehyd 6,1 g Jodoform.

Bedenkt man hierbei, dass die Versuche im Sommer ausgeführt wurden, wo gewiss durch die hohe Flüchtigkeit des Aldehyds ein Verlust unvermeidlich ist, dass sich ferner durch die oxydirende Wirkung der unterjodigen Säure deutlich nachweisbare Mengen von Essigsäure gebildet hatten, so ist es wohl kaum zweifelhaft, dass Aldehyd im Stande ist, die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern. Dass Aceton mit grösserer Leichtigkeit Jodoform liefert, als Acetaldehyd, ist wohl erklärlich, da wir Aceton betrachten können als den Aldehyd des secundären Propylalkohols, und sich ja die Isoalkohole und Isofettsäuren als besonders reactionsfähig erwiesen haben, namentlich werden Substitutionen an ihnen am raschesten und am leichtesten ausgeführt. Ferner werden Ketone

1) Annal. Chem. Suppl. 7, 227.

durch oxydirende Mittel gespalten, während Aldehyd die entsprechende Säure bildet.

Aldehyd wird durch Jod nicht substituirt. Es beruht dies auf der geringen Affinität des Jodes zum Wasserstoff, die gebildete Jodwasserstoffsäure reducirt durch ihren Zerfall in Jod und Wasserstoff sofort wieder das eben entstandene Substitutionsproduct. Ist dagegen eine Verbindung vorhanden, welche die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu binden im Stande ist, so entstehen jodsubstituirte Producte. Solche, die Jodwasserstoffsäure bindende Körper sind Jodsäure und unterjodige Säure im freien Zustand, da sich beide mit ihr umsetzen in Jod und Wasser. Dieses Jod in statu nascendi unterstützt zugleich sehr wesentlich die Reaction. Gebundene, als Salz vorhandene, Jodsäure kann hier nicht in Betracht kommen, da Jodsäure eine stärkere Säure ist als Jodwasserstoffsäure, also nicht in diesem Sinne reagiren kann.

Während ich mit diesen Arbeiten beschäftigt war, erschien eine Mittheilung, nach der es Chautard gelungen ist, aus mit Wasser verdünntem Acetaldehyd durch Einwirkung von Jod neben Jodsäure Monojodaldehyd zu erhalten. Er lässt das freie Jod aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes durch Quecksilber fortnehmen. Leider sind jedoch die Quecksilberverbindungen des Jods in Aether leicht löslich, so dass man beim Verdunsten der ätherischen Lösung recht störende Ausscheidungen von Quecksilberjodid und Quecksilberjodür erhält. Etwa in Lösung verbleibendes Queksilbersalz giebt ausserdem beim Versetzen mit einem Alkali Fällung des gelben Quecksilberoxyds. Das spec. Gewicht wird auch jedenfalls durch einen Gehalt an diesem Salz sehr beeinflusst. Dass jedoch die Umsetzung jener einfachen Formel entspreche, dürfte wohl den bisher existirenden Anschauungen über die Substitution der Halogene widersprechen, nach denen bei Anwendung eines Moleküls des Halogens ein Atom substituirt wird, während sich ein Molekül Halogenwasserstoff ausscheidet. Es dürfte wohl der Process nicht in dieser einfachen, von Chautard aufgestellten Formel seinen Ausdruck finden, nach der die Bildung von Monojodaldehyd folgendermaassen erfolgen soll.

$$5\,CH^3COH + 4\,J + HJO^3 = 5\,CH^2JCOH + 3\,H^2O.$$

Die ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure setzt sich vielmehr mit der Jodsäure um, $5\,HJ + HJO^3 = 6\,J + 3\,H^2O$, ein secundärer Process, der jedoch die Substitution sehr fördern muss.

Es bilden sich bei einer derartigen Behandlung des Aldehyds sofort nebenher auch weitergehende Substitutionen, und habe ich Grund zur Vermuthung, dass sogar Jodal gebildet wird. Ich behandelte nämlich in obiger Weise mit überschüssigem Jod und Jodsäure wässerigen Aldehyd anfangs in der Kälte, später bei etwas höherer Temperatur. Es trat reichlich Substitution ein, das Jod wurde fast vollständig aufgenommen und es schied sich am Boden des Gefässes eine ölige, äusserst stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit ab. Diese ölige Schicht wurde durch Abgiessen der wässerigen Schicht isolirt und noch kurze Zeit mit Jod und Jodsäure behandelt. Wurde dieselbe jetzt mit überschüssiger Aetzkalilösung versetzt, so erstarrte sie zu einer kompacten Masse von Jodoform, während zugleich in grosser Menge ameisensaures Salz gebildet wurde. Die Umsetzung in Jodoform war so vollständig, dass selbst die Form der ursprünglichen Aldehydsubstanz in der kompacten Jodoformmasse erhalten blieb. Das alkalische Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 150° erhalten, sodann mit absolutem Alkohol ausgezogen, in dem, wie ich mich überzeugte, ameisensaures Natron etwas löslich ist. Es wird hierdurch vermieden, dass sich beim Versetzen mit einer Säure Jod ausscheidet, da auf diese Weise das jodsaure Salz zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wurde dann wieder eingedampft, auf 150° längere Zeit erhitzt, um jede Spur von Alkohol etc. zu entfernen, und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Aus dieser sauren Lösung wurde dann das Jod mit überschüssiger Silberlösung gefällt, das Filtrat, das die Ameisensäure enthalten musste, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und erwärmt. Es trat sofort Reduction des Silbers ein.

Wurde die mit Silberlösung jodfrei gemachte saure Lösung des Rückstandes der Destillation unterworfen, so ging ein Destillat über, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber, Quecksilberchlorid zu Calomel reducirte. Mit unterschwefligsaurem Natron kann hier das Jod nicht entfernt werden, da bei der Destillation die mit übergehende schweflige Säure dieselben Reactionen liefert, wie die Ameisensäure.

Alle Versuche, diesen in Jodoform und Ameisensäure zerfallenden Körper in einer solchen Reinheit darzustellen, dass Elementaranalysen mit ihm vorgenommen werden konnten, sind an der leichten Zersetzbarkeit desselben gescheitert. Selbst in Kohlensäureatmosphäre zersetzt sich der Körper unter Jodabscheidung. Da man

mit Quecksilber nicht operiren kann, um das Jod vollständig zu entfernen, weil in dem anzuwendenden Aether die Jodide des Quecksilbers löslich sind, so operirte ich mit schwefelsaurem Silber. Es gelang mir auch, in einem verschlossenen Gefässe das Jod vollständig aus der ätherischen Lösung zu entfernen; als ich jedoch die farblose ätherische Lösung einen Moment mit Luft in Berührung brachte, trat wieder durch Jod-Abscheidung verursachte Rothfärbung ein. Ich musste daher nach den verschiedenartigsten, vergeblichen Versuchen davon absehen, ihn jodfrei darzustellen und in Folge dessen eine Formel für ihn aufzustellen. Es kann jedoch wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass hier Jodal vorlag. Die Bedingungen für die Substitution des Jods sind hier erfüllt und es tritt in der That Substitution ein. Als Endproduct einer Substitution des wässerigen Aldehyds durch die beiden anderen Halogene, Chlor und Brom, geht nun ein trisubstituirter Aldehyd hervor, der mit Alkali sich zersetzt in Trihalogenmethan und Ameisensäure. Auch hier haben wir bei Einwirkung von Jod auf Aldehyd, das durch die Gegenwart von Jodsäure substituirend wirkt und das sich ja im Uebrigen in allen Reactionen analog den beiden anderen Halogenen verhält, ein Endproduct erhalten, das sich bei Einwirkung eines Alkalis spaltet in Trijodmethan und Ameisensäure, das also ohne Zweifel Trijodaldehyd, Jodal war. Auch das mit dem Product geschüttelte Wasser nahm eine beträchtliche Quantität desselben auf und schied, obgleich vollkommen jodfrei, bei Versetzen mit einem Alkali sofort reichlich Jodoform ab.

Wurde nicht die zur Jodalbildung nöthige Menge Jod dem wässerigen Aldehyd zugesetzt, so erhielt ich ein Product, das wohl mit einem Alkali Jodoform bildete, es blieb jedoch neben dem Jodoform eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes, die jedenfalls ein niedriger substituirter Aldehyd war. Wenn Chautard aus Monojodaldehyd Jodoform erhielt bei Behandlung mit einem Alkali, so wird dies wohl auf vorhandenes freies Jod zurückzuführen sein, oder es war überhaupt Jodal gebildet vorhanden. Wird also ein wässeriger Aldehyd mit Jod behandelt bei Gegenwart eines Körpers, der die durch die Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure in einer Weise bindet, dass Jod in statu nascendi entsteht, so bildet sich ein Reactionsproduct, das durch ein Alkali in Jodoform und Ameisensäure gespalten wird.

Diese Bedingungen sind aber bei der Bildung von Jodoform aus Aldehyd und Sodalösung durch Einwirkung freien Jods erfüllt.

Bringen wir eine Sodalösung mit Jod zusammen, so bildet sich in der Kälte unterjodige Säure und Jodnatrium, während nur in der Siedehitze sich ausschliesslich jodsaures Natrium und Jodnatrium bildet. Die unterjodige Säure ist hier in freiem Zustande vorhanden, da sie von Kohlensäure ausgetrieben wird, also überhaupt nicht im Stande ist, die Kohlensäure aus dem Sodamoleküle zu verdrängen. Tritt in der Hitze Jodsäurebildung ein, so wird diese sofort an Natrium gebunden, da sie selbst stärker ist als die Jodwasserstoffsäure. Hierdurch verliert jedoch die Jodsäure die Fähigkeit, im Sinne der Jodoformbildung zu wirken. Es ist von grosser Wichtigkeit für den Process, dass die unterjodige Säure in freiem Zustande vorhanden ist.

In den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie vom Jahre 1883 Seite 281 ist von W. B. Dunstan und Ransom darauf hingewiesen worden, dass bei Einwirkung von Chlor auf Sodalösung in der Kälte sich freie unterchlorige Säure und Chlorkalium bilde; nur zu Anfang sei die unterchlorige Säure als Salz vorhanden, würde jedoch frei, sobald durch das eintretende Chlor ein stärkerer Kohlensäurestrom entstehe. In einer Jodkalium enthaltenden Sodalösung kann sich Jod Tage lang trotz der Alkalescenz der Flüssigkeit in Lösung erhalten. Die Zersetzung des Sodamoleküls geht in der Kälte nur langsam vor sich.

Alle diese Thatsachen waren nur dazu angethan, meine Vermuthung, dass die Entstehung des Jodoforms aus Aethylalkohol auf einer Aldehydbildung beruhe, zu verstärken. Es bedurfte ja nur der Umwandlung eines geringen Procentsatzes des zur Darstellung des Jodoforms nach unseren üblichen Methoden angewandten Aethylalkoholes in Aldehyd, um die Ausbeute an Jodoform zu liefern, die die Industrie bei der Darstellung im Grossen erhält.

Um in dieser Richtung Aufschluss zu erhalten, wurden folgende zwei Versuchsreihen angestellt.

Erstens wurde ein Theil Acetaldehyd mit zehn Theilen einer zwanzigprocentigen Sodalösung gemengt und in kleinen Portionen bei constanter guter Abkühlung Jod zugesetzt. Die hierbei auftretenden Producte wurden mit denjenigen einer zweiten Versuchsreihe verglichen, die in der Weise ausgeführt wurde, dass dieselbe Menge Aethylalkohol in obiger Weise mit Jod behandelt wurde, nur mit

dem Unterschied, dass das Gemisch auf 70° erhalten und der ganze Process in der Wärme ausgeführt wurde.

Wurde in das in einer Kältemischung stehende Gemisch von Aldehyd und Sodalösung Jod eingetragen, so umgab sich das Jod sofort mit einer trüben Zone von Jodoform. Nach und nach wurde die Lösung durch in dem gebildeten Jodnatrium gelöstes Jod roth gefärbt. Diese Färbung verschwand jedoch stets wieder nach kurzem Stehen, und Jodoform schied sich ab. Eine äusserst schwache Gasentwickelung war in der Flüssigkeit wahrzunehmen. Trat eine solche Blase in ein vorgelegtes Gefäss, das mit Ammoniak versetzte Baryumchloridlösung enthielt, so wurde sie sofort unter Trübung absorbirt. Der grösste Theil der Kohlensäure wurde also jedenfalls zur Bildung von saurem kohlensaurem Natrium verwandt.

Wurde das auf dem Dampfbade auf 70° erwärmte Alkoholgemisch mit Jod versetzt, so bidete sich das Jodoform ebenfalls nur in nächster Umgebung des eingeführten Jods als trübe Zone. Es trat reichlich Gasentwickelung ein. Um zu untersuchen, ob ausser Kohlensäure ein anderes Gas gebildet wurde, wurde das entweichende Gas, nachdem alle Luft mit einem Kohlensäurestrom verdrängt worden war, mit dem Kohlensäurestrom in einen mit Kalilauge gefüllten kleinen Glasgasometer geleitet. Das Gas wurde vollständig absorbirt, es wurde also ausser Kohlensäure kein Gas entwickelt. Wahrscheinlich rührt diese Kohlensäure zum grössten Theil von in der Hitze zersetztem saurem kohlensaurem Natron her. Um zu sehen, ob sich in der Flüssigkeit Jodkalium und jodsaures Kalium oder beim Aldehyd Jodkalium und unterjodige Säure, da in der Kälte zunächst diese gebildet werden, noch in dem Verhältniss vorfinden, unter dem sie von Sodalösung aufgenommen werden, wurde zunächst ein bestimmtes Volum des Alkoholfiltrates mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt. Die gefundene Jodmenge wurde auf Jodsäure berechnet. Alsdann wurde ein gleiches Volum im Dampfbade zur Trockne verdampft und, mit Thierkohle gemengt, geglüht, um das jodsaure Salz zu reduciren zu Jodnatrium. Es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, filtrirt und mit salpetersaurem Silber das Jod gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Nach Abzug des vorhin als Jodsäure bestimmten Jods ergab sich ein bedeutender Ueberschuss von Jodnatrium gegenüber dem jodsauren Natrium. Das Verhältniss 5 : 1 war in 10 : 1 umgewandelt.

Noch überraschender war das Resultat bei der Aldehydmischung. Der in einer Eiskühlung stehenden Flüssigkeit wurde ebenfalls ein bestimmtes Volum entnommen und in obiger Weise untersucht. Das Resultat war auffallend, von 7,3 Proc. aufgenommenen Jods fanden sich nur 0,0206 Proc. Jod, durch Schwefelsäure ausgeschieden, vor.

Es zeigt dies, dass die unterjodige Säure in der Bildung des Jodoforms eine grosse Rolle spielt, während die in der Alkoholmischung reichlich vorhandene Jodsäure nicht im Sinne der Jodoformbildung verwendet werden kann. Auch ist die procentische Ausbeute von Jodoform in der Aldehydmischung eine ungleich grössere.

Da ich Ameisensäure im Filtrat der beiden Darstellungsweisen des Jodoforms vermuthete, so dampfte ich von beiden eine Quantität ein und behandelte den erhitzten Verdampfungsrückstand in der bereits früher beschriebenen Weise mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, fällte mit salpetersaurem Silber die saure Flüssigkeit aus und erwärmte das Filtrat nach Uebersättigung mit Ammoniak.

Bei den Verdampfungsrückständen beider Mischungen liess sich die Ameisensäure nachweisen. Aus beiden wurde durch Destillation der sauren Lösung ein Destillat erhalten, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber und Quecksilberchlorid zu Calomel reducirte.

Ferner konnte bei beiden Mischungen mit der Kakodylreaction die Essigsäure nachgewiesen werden.

Es treten also bei der Darstellung von Jodoform aus Alkohol und aus Aldehyd genau dieselben Zersetzungsproducte auf, wie bei der Bildung von Bromoform. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die Bildung von Jodoform aus Aethylalkohol auf einer Aldehydbildung beruht.

Es blieb jetzt nur noch zu untersuchen übrig, ob Alkohol unter den Bedingungen, unter denen wir Jodoform aus ihm erhalten, in der That Aldehyd bildet. Ist dies der Fall, so kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich aus dem Aethylalkohol zunächst durch die oxydirende Wirkung der freien unterjodigen Säure Aldehyd bildet, der dann ebenfalls durch das Vorhandensein von freier unterjodiger Säure neben freiem Jod zu Trijodaldehyd substituirt wird. Die Alkalescenz der Flüssigkeit ist dann weiter die Ursache des Zerfalls des sehr unbeständigen Trijodaldehyds in Jodoform und Ameisensäure. Zu diesem Zwecke musste ich mir zunächst einen absolut aldehydfreien Aethylalkohol herstellen und hatte ich Gelegenheit, hierbei zu erfahren, wie schwierig es ist, dies Ziel zu erreichen. Durch eine fractionirte Destillation

des absoluten Alkohols gelang es mir nicht, selbst nicht mit Hülfe des Hempel'schen Kühlrohres, einen absolut aldehydfreien Alkohol zu erlangen, stets gab fuchsinschweflige Säure die charakteristische, wenn auch nur schwach auftretende violette Färbung, die das Vorhandensein von Spuren von Acetaldehyd kennzeichnet. Es gelang mir erst, den Aldehyd vollständig zu entfernen, nachdem ich den verdünnten Alkohol mit schwefliger Säure gesättigt hatte, wodurch der Aldehyd zu Alkohol reducirt wird. Zu den Versuchen zog ich durch fractionirte Destillation ein beliebiges Quantum ab, nachdem die schweflige Säure vollständig verjagt worden war. Ein so behandelter Alkohol giebt mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung keine Aldehydreaction mehr.

Ich versetzte nun diesen aldehydfreien Alkohol mit Sodalösung und gab eine geringe Menge freies Jod hinzu. Es trat nach einiger Zeit in der Kälte eine schwache Trübung ein, die von geringen Mengen Jodoform herrührte, das sich sehr langsam gebildet hatte. Ich entnahm dem Inhalte des Kölbchens eine geringe Menge der Flüssigkeit, entfernte das in Lösung befindliche freie Jod mit unterschwefligsaurem Natrium und versetzte mit fuchsinschwefliger Säure. Sofort trat deutliche violette Färbung ein, Aldehyd war demnach gebildet.

Das Gefäss mit der Jodoformmischung wurde nun einige Zeit sich selbst überlassen, bis das freie Jod vollständig verschwunden war. Hierauf wurde wieder mit fuchsinschwefliger Säure versetzt, jedoch ohne Reaction auf Aldehyd. Auf dem Boden des Kölbchens befand sich eine nicht unerhebliche Menge Jodoform, offenbar das Umwandlungsproduct des vorher vorhandenen Aldehyds. Dieser Process verläuft äusserst glatt, mit derletzten Spur freien Jods verschwindet auch der Aldehyd. Sofort trat wieder Aldehyd auf, sobald Jod zugesetzt wurde; die Jodoformbildung geht auf diese Weise ruhig in der Kälte von statten. Die unterjodige Säure wurde bei diesem Processe ebenfalls vollständig zur Umsetzung verwandt.

Um zu erfahren, ob vielleicht das freie Jod die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd bewirke, löste ich in mit schwefliger Säure aldehydfrei gemachtem Alkohol Jod auf, verdünnte mit etwas Wasser und liess einige Zeit stehen. Es bildete sich jedoch kein Aldehyd, selbst nicht während des Erhitzens. Wurde jedoch Sodalösung dieser alkoholischen Jodlösung zugesetzt, so trat momentan Aldehyd auf. Es ist also die unterjodige Säure, die die Oxydation des Alkohols

zu Aldehyd bewirkt. Durch diese Sauerstoffabgabe der unterjodigen Säure wird nochmals eine Quelle für Jod in statu nascendi eröffnet, da die entstehende Jodwasserstoffsäure sich ebenfalls mit noch unveränderter unterjodiger Säure umsetzt in Jod und Wasser. Auch der Aldehyd befindet sich also in statu nascendi, wird also wohl mit besonderer Leichtigkeit substituirt werden.

Der ganze Process der Jodoformbildung aus Aethylalkohol, Sodalösung und Jod findet also in folgenden Formeln seinen Ausdruck:

1) $Na^2CO^3 + 2J + H^2O = HOJ + NaJ + NaHCO^3$,
2) $C^2H^6O + HOJ = C^2H^4O + HJ + H^2O$,
3) $HJ + HOJ = 2J + H^2O$,
4) $C^2H^4O + 6J + 3HOJ = CJ^3(COH) + 6J + 3H^2O$,
5) $CJ^3(COH) + NaHCO^3 = CHJ^3 + HCOONa + CO^2$.

Auf derselben Umsetzung beruht die Bildung von Chloroform und Bromoform aus Bleichkalk und Aethylalkohol, wenn auch auf den ersten Blick diese Bildungsweise mit obiger Theorie in Widerspruch zu stehen scheint. Die unterchlorige Säure ist hier als Salz vorhanden, kann also nicht Chloroform bilden. Betrachtet man jedoch die Wirkung des Chlorkalks auf Aethylalkohol und die bei dem Process auftretenden Erscheinungen, so kann auch eine Erklärung für diese Bildungsweise des Chloroforms und Bromoforms nicht schwer fallen. In den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie vom Jahre 1856, 302 veröffentlicht Schlieper eine Abhandlung über das Verhalten von Chlorkalklösungen beim Erhitzen. Er sagt dort: „Verdünnte Chlorkalklösungen geben beim Kochen keinen Sauerstoff, sondern es bildet sich aus $CaO^2Cl^2 : CaCl^2$ und $Ca(ClO^3)^2$, concentrirte Lösungen entwickeln dagegen schon bei 100^0, auch ohne zu kochen, Sauerstoff und zwar 8 Stunden lang. Die Ausbeute an chlorsaurem Kalk wurde immer geringer, je concentrirter die Lösung war. Bei der Darstellung des Chloroforms wendet man nun nicht Lösungen von Chlorkalk an, sondern derselbe ist mit Wasser nur zu einem Brei angerührt, muss also in dieser Form mit ganz besonderer Leichtigkeit Sauerstoff abgeben.“

Hierauf lässt ja auch die starke Erhitzung des Gemisches schliessen. Durch Behandlung von Aethylalkohol mit Chlorkalk wird daher ein äusserst energischer Oxydationsprocess eingeleitet. Alle derartige energische Oxydationsprocesse haben nun die Wirkung, dass gleich verschiedene Producte nebeneinander auftreten, und ein Theil der organischen Substanz scheint gleich zu Wasser und Kohlen-

säure oxydirt zu werden. Bereits Liebig theilte im I. Band seiner Annalen in einer Abhandlung über die Wirkung des Chlorkalks auf Aethylalkohol mit, dass beim Erhitzen einer klaren Chlorkalklösung mit Alkohol sich häufig ein weisser Niederschlag absetze, der aus kohlensaurem Kalk, gemengt mit etwas Aetzkalk, bestehe. Essigsäure habe er nicht nachweisen können. Es habe sich während der ganzen Reaction nicht die geringste Menge Kohlensäure entwickelt.

Auch Kolbe spricht sich, wie folgt, aus:

„Als Nebenproducte bei der Chloroformdarstellung aus Aethylalkohol und Chlorkalk entstehen ausser Chloroform hauptsächlich Kohlensäure und Ameisensäure. Diese durch den Oxydationsprocess aus Aethylalkohol sich bildende Kohlensäure ist es aber, die den ganzen Process der Chloroformbildung einzuleiten im Stande ist. Sie befreit als stärkere Säure sofort die unterchlorige Säure, während sie selbst als kohlensaurer Kalk gefällt wird. Die unterchlorige Säure verwandelt sich durch Sauerstoffabgabe an den oxydationsfähigen Alkohol in Salzsäure, die sofort mit der vorhandenen unterchlorigen Säure zerfällt in freies Chlor und Wasser. Vielleicht befreit ein Theil dieser Salzsäure, sowie der durch die Substitution des Aldehyds entstandenen ebenfalls unterchlorige Säure. Es sind demnach auch hier verschiedene Phasen zu unterscheiden:

1) $CaO^2Cl^2 + CO^2 + H^2O = 2HOCl + CaCO^3$,
2) $C^2H^6O + HOCl = C^2H^4O + HCl$,
3) $HCl + HOCl = 2Cl + H^2O$,
4) $C^2H^4O + 6Cl = CCl^3COH + 3HCl$,
5) $CCl^3COH + CaO^2H^2 = 2CHCl^3 + (HCOO)2Ca$.

Im Wesentlichen liegt derselbe Process wie bei der Jodoformbildung vor, auch hier ist es innerhalb des Reactionsgemenges die Alkalescenz, die den Zerfall des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure bewirkt. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass es nicht gelingt, den Aetzkalk vollständig in Chlorkalk umzuwandeln, sondern dass der Chlorkalk stets eine Quantität unveränderten Aetzkalks enthält. Es ist also nicht das unterchlorigsaure Salz, sondern die in freiem Zustande vorhandene unterchlorige Säure, die auch hier die Umsetzung bewirkt.

Dass durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Chlor-Brom-Jodkalium die Anaesthetica entstehen, ist ebenfalls leicht erklärlich, wenn wir bedenken, dass hierbei durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs Acetaldehyd entsteht, der durch das aus

dieser Zersetzung resultirende Halogen substituirt wird zu Trihalogenaldehyd. Durch dieselbe Zerlegung wird auch zugleich durch Vereinigung des Kaliummetalles mit Wasser die Alkalescenz erzeugt, die die Bildung des Trihalogenmethans bewirkt. Bei der Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff fand Renard gebildet: H, HCOOH, $CH^3COOC^2H^5$, Aldehyd, Acetal und ein Körper von der Zusammensetzung $C^4H^{10}O^2$.

Dass bei der Darstellung des Jodoforms ein Kohlensäurestrom eingeleitet werden muss, spricht wieder für die obige Theorie; durch denselben wird unterjodige Säure, die sich durch Aufnahme des Jods durch Aetzkali gebildet hat, frei und auf diese Weise die Bedingungen für eine Jodsubstitution des Aldehyds erfüllt.

Für die Darstellung des Bromoforms und Jodoforms werden sich nun auf Grund der vorliegenden Versuche und deren Resultate folgende Methoden empfehlen lassen:

Für Bromoform empfiehlt sich, wie bereits oben näher erörtert, das Aceton als Ausgangsmaterial nach der ebenfalls bereits früher ausführlich beschriebenen Methode mit Sodalösung und Brom bei 50^0 zu wählen. Das abgeschiedene Bromoform wird nach dem Entwässern mit Calciumchlorid und Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom rectificirt.

Für die Jodoformdarstellung würde sich dagegen als Ausgangsmaterial ein etwa 20—25 Proc. Aldehyd enthaltender Alkohol empfehlen. Derselbe wird mit dem zehnfachen Gewicht einer Sodalösung gemengt und Jod eingetragen. Der ganze Process verläuft ohne jede Wärmeanwendung vollkommen in der Kälte. Das Gemisch wird unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Die Jodoformabscheidung geht unter diesen Umständen ruhig von Statten.

Vielleicht würde es sich empfehlen, von vornherein eine geringe Quantität Jodnatrium zuzusetzen, da durch dasselbe Jod in Lösung geht, und dadurch der Process beschleunigt wird.

Als Nebenproduct wird ein fast vollkommen jodsäurefreies Jodnatrium gewonnen, da die zuerst gebildete unterjodige Säure vollständig für die Umsetzung des Aldehyds in Jodoform verbraucht wird.